

## Рентгенофлуоресцентное определение содержаний Cs, Ba, La, Ce и Nd в горных породах разнообразного состава<sup>§</sup>

**Е.В. Худогонова, Д.С. Суворова\*, А.Г. Ревенко**

*Институт земной коры СО РАН,  
Российская Федерация, 664033, г. Иркутск, Лермонтова, 128*

*\*Адрес для переписки: Суворова Дарья Сергеевна, E-mail: x.ray.darya@gmail.com*

Поступила в редакцию 17 февраля 2015 г., после исправлений – 17 ноября 2015 г.

Представлена методика количественного определения малых содержаний цезия, бария, лантана, церия и неодима в различных типах горных пород, разработанная с использованием рентгенофлуоресцентного спектрометра S8 TIGER фирмы Bruker AXS (Германия). Выбраны оптимальные параметры возбуждения и условия регистрации излучения исследуемых элементов. В качестве аналитической использована  $CsL\alpha_1$ -линия. С целью повышения точности определения содержания Cs учтён вклад постороннего излучения в экспериментальную интенсивность аналитической линии. Анализируемый материал массой 1-2 г прессовали в таблетки с подложкой из борной кислоты. Проведённые метрологические исследования показали, что точность определения содержаний цезия по разработанной методике соответствует требованиям, предъявляемым к методикам III категории точности. Предел обнаружения Cs составил 3.4 ppm. Для подтверждения правильности данных, полученных с использованием разработанной методики определения цезия, проведён корреляционный анализ между полученными результатами с применением РФА и ИСП-МС. В статье представлена информация по адаптации ранее разработанных методик рентгенофлуоресцентного определения Ba, La, Ce, Nd для спектрометра S8 TIGER. Проведено сравнение метрологических характеристик ранее разработанных и адаптированных методик. Предел обнаружения Ba, La, Ce и Nd составил (в ppm), соответственно: 4.3, 2.7, 5.8, 4.7 вместо 5.4, 5.6, 7.3, 5.5. Средние квадратические отклонения результатов определения в зависимости от диапазона концентрации для Ba, La, Ce и Nd составили в (% мас.), соответственно: 6.5-13.6, 6.5-9.9, 5.5-9.7, 2.4-8.9 с использованием спектрометра S8 TIGER вместо 6.4-14.7, 4.6-14.8, 10.8-16.3 с применением спектрометра S4 EXPLORER.<sup>1</sup>

**Ключевые слова:** рентгенофлуоресцентный анализ горных пород, количественное определение содержаний Cs, Ba, La, Ce, Nd, наложение линий, способ эмпирических поправок.

For citation: *Analitika i kontrol'* [Analytics and Control], 2015, vol. 19, no. 4, pp. 347-356

DOI: 10.15826/analitika.2015.19.4.009

## X-ray fluorescence determination of Cs, Ba, La, Ce, and Nd concentrations in rocks of various compositions

**E.V. Khudonogova, D.S. Suvorova\*, A.G. Revenko**

*Institute of the Earth's Crust, SB RAS, ul. Lermontov, 128, Irkutsk, 664033, Russian Federation*

*\*Corresponding author: Darya S. Suvorova, E-mail: x.ray.darya@gmail.com*

Submitted 17 February 2015, received in revised form 17 November 2015

The technique has been developed for the quantification of small cesium concentrations in various types of rocks with the TIGER X-ray wavelength dispersive spectrometer (Bruker AXS, Germany). The optimum conditions have been chosen for detecting the characteristic cesium radiation and background positions.  $CsL\alpha_1$  line has been selected as an analytical line. To accurately determine the cesium concentration the contribution of overlapping lines to the experimental intensity of the analytical line has been taken into account. 1-2 g of sample has been pressed into tablet. The results of metrological studies showed that the accuracy in determining cesium contents for the developed technique meets the requirements set for techniques of III accuracy category. The Cs detection limit calculated on the basis of the  $CsL\alpha_1$ -line intensity was 3.4 ppm. The correlation analysis was made to validate the accuracy of the results obtained by the use of

<sup>1</sup> Статья подготовлена по материалам доклада, представленного на VIII Всероссийской конференции по рентгеноспектральному анализу (г. Иркутск, 2014)

the developed technique for the Cs quantification and ICP-MS. The article also gives the procedure for the adaptation of the previously developed techniques for the quantification of Ba, La, Ce and Nd using the S4 EXPLORER for the S8 TIGER spectrometer. The parameters and measurement conditions of the analytical lines of determined elements are presented for the S8 TIGER spectrometer. When measuring the analytical line intensities the current was 50 mA instead of 20 mA at the X-ray tube potential of 50 kV. To detect the intensities of Ba and La analytical lines the scintillation detector was replaced by the proportional one. The collimator with an angular divergence  $0.17^\circ$  was used to provide better separation of adjacent lines in measuring the radiation of Ce and Nd analytical lines in the adopted procedure. The detection limit of Ba, La, Ce, and Nd was (in ppm), respectively: 4.3, 2.7, 5.8, 4.7 instead of 5.4, 5.6, 7.3, 5.5. The metrological characteristics of the previously developed and adapted techniques were compared.

**Key words:** X-ray fluorescence analysis of rocks, WDXRF, quantification of Cs, Ba, La, Ce, Nd, overlapping lines, empirical correction method.

## Рентгенофлуоресцентное определение Cs, Ba, La, Ce и Nd (обзор)

Среди разнообразия богатств земной коры исключительную ценность имеют редкие и рассеянные элементы, уникальные свойства которых позволяют использовать их в развивающихся областях современной промышленности, науки и техники. Цезий относится к группе рассеянных элементов. Среднее его содержание в различных горных породах колеблется от 0.5 ppm в ультраосновных породах до 120 ppm в осадочных породах. Вследствие трудностей определения малых содержаний Cs рентгенофлуоресцентный анализ (РФА) сравнительно редко применяется при исследованиях изменения его содержаний в геологических образцах. Рассмотрим примеры применения РФА для определения содержаний Cs в горных породах.

L. Leoni и M. Saitta в 1977 г. предложили методику определения содержаний большого числа следовых элементов, в том числе Cs, Ba, La, Ce и Nd [1]. Методика анализа брикетированных образцов горных пород основана на использовании экспериментально найденных по интенсивности некогерентно рассеянного  $AgK\alpha$ -излучения значениях массовых коэффициентов поглощения. Измерение излучения  $AgK\alpha$ -линии потребовало использования для прессования таблеток 11-12 г материала. Интенсивности излучения аналитических линий (Cs, Ba и Ce –  $L\beta_1$ , La и Nd –  $L\alpha_1$ ) измеряли на рентгеновском спектрометре Philips PW-1450. Для Cs применяли рентгеновскую трубку с Cr-анодом (40 кВ, 60 мА), а для Ba, La, Ce и Nd – рентгеновскую трубку с W-анодом (60 кВ, 45 мА). Время измерения при содержаниях менее 10 ppm было 200 с. Все измеренные интенсивности исправляли на фон и наложение линий. Авторами получено удовлетворительное совпадение полученных результатов анализа и аттестованных данных.

Оценка аналитических возможностей спектрометра с энергетической дисперсией МЕКА-10-44 выполнена в обстоятельной работе [2]. Авторами выбраны оптимальные условия возбуждения, обеспечивающие минимальную границу обнаружения для большого числа элементов в горных породах и рудах. Сравнивались интенсивности

флуоресценции для рентгеновских трубок и радиоизотопов. Один из 6 предложенных наборов параметров предназначен для определения содержаний элементов от 47 Ag до 60 Nd по K-серии. В эту группу элементов входили Cs, Ba, La, Ce и Nd. Для этих элементов оптимальным выбрано возбуждение излучением радиоизотопа  $Am^{241}$ , который помещали в одно из двух гнезд для фильтров. К сожалению, в [2] нет информации о полученных пределах обнаружения для рассматриваемых в настоящей работе элементов (для 48 Cd и 50 Sn пределы оказались равными 10 и 30 ppm). Тем не менее, отмечено, что для Ba и Ce в диапазоне содержаний от 5 до 19 ppm относительное стандартное отклонение составило 20 %.

Rose и др. [3] использовали кристалл-дифракционный спектрометр фирмы Philips AXS для определения содержаний порообразующих и следовых элементов в горных породах. Излучатели готовили из предварительно измельченных до крупности зёрен меньше 76 мкм образцов пород. Для получения более прочных таблеток использовали добавки высушенного в муфельной печи при 50 °C и просеянного через сито (~76 мкм) кукурузного крахмала. Измельченный материал пробы (4 г) смешивали с крахмалом (1 г) и прессовали. Все измерения проводили с использованием рентгеновской трубки с Cr-анодом, так как замена трубки в этом спектрометре очень неудобна. Для всех следовых элементов, в том числе для Ba и La, использовали режим работы рентгеновской трубки 60 кВ и 50 мА. Время измерения одной пробы с использованием разработанной авторами методики (22 элемента) – 1 час. При оценке калибровочных коэффициентов для Ba использован способ внешнего стандарта. Воспроизводимость определения концентраций Ba составила не более 1 % отн.

Отдельные примеры связаны с применением специфических вариантов РФА. Так, J. Heckel и др. [4] использовали поляризацию первичного излучения рентгеновской трубки с Rh-анодом (поляризатор  $Al_2O_3$ ). Они сообщили следующие пределы обнаружения для Cs, Ba, La и Ce, соответственно: 2.0, 2.0, 3.2 и 3.4 ppm при следующих параметрах измерения интенсивностей  $K\alpha$ -линий элементов с атомными номерами  $46 < Z < 60$ : 58 кВ, 125-мкм Ta-фильтр, экспозиция – 250 с, Si(Li)-детектор. Ана-

логично, при использовании энергодисперсионного рентгеновского спектрометра с поляризатором в [5] получены пределы обнаружения для Ba – 2-3 ppm (поляризатор Al, W-анод, 60 кВ, 40 мА, 1000 с), для La, Ce – 11 и 8 ppm, соответственно (W-анод, 60 кВ, 500 с).

Применению синхротронного источника возбуждения для определения содержаний элементов с высоким атомным номером в слюдах посвящена работа М.О. Figueiredo и др. [6]. Использован двойной пирографитовый монохроматор (плоский и изогнутый кристаллы) и Si(Li)-детектор. Для уменьшения эффекта наложения сигналов и уменьшения скорости счёта перед монохроматором помещали Al-фольгу. Авторами опробовано применение излучения с энергиями 6, 13 и 19 кэВ для возбуждения характеристического излучения основных (Al, Si, Mn, Fe) и следовых элементов (V, Zn, Ga, Ge, Rb, Nb, Cs, La, Ce, Ta, W, Au, Ti), входящих в состав лепидолитовых слюд. Наилучший результат получен при использовании энергии 13 кэВ, так как при этом возможно возбуждение характеристического излучения большинства микроэлементов, за исключением Rb, регистрация аналитической линии которого затруднена, вследствие наложения когерентно и некогерентно рассеянного первичного излучения. По причине отсутствия стандартных образцов (СО) лепидолитов, оценка следовых элементов в указанной работе имеет качественный характер.

Вследствие изложенного очевидно невозможно применение данных разработок определения содержаний Cs, Ba, La, Ce и Nd в рутинном анализе геологических образцов (использование авторами нестандартного оборудования и трудоёмкость). Разработка экспрессных и доступных методик количественного определения малых содержаний указанных элементов, метрологические характеристики которых соответствовали бы требуемой точности результатов определения при анализе геологического материала, является актуальной задачей.

С 1989 г. сотрудниками АЦ разработана и успешно применялась для анализа горных пород разнообразного состава методика количественного определения содержания Ba с использованием рентгеновского спектрометра VRA-30 [7]. Эта методика постоянно совершенствовалась, было добавлено определение содержаний La и Ce [8, 9]. Позднее методику дополнили определением содержаний Nd. Первоначально оценка возможности определения Nd сделана для рентгеновского спектрометра PW 2195 (анод Sc-Mo, время измерения 30-40 с, LiF (220), пределы обнаружения 15-20 ppm) [10], а затем и для VRA-30 (W-анод для Ba, Rh-анод для La, Ce и Nd; LiF (220), пределы обнаружения 20-25 ppm для Ba и 12-20 ppm для остальных элементов). В 2003 г. сотрудниками АЦ в рамках совместной работы с Центральной аналитической лабораторией Ботубинской геологоразведочной экспедиции АК «АЛРОСА» (ЦАЛ БГРЭ) методи-

ки количественного определения содержаний Ba, La, Ce, Nd откорректированы для применения на рентгеновском спектрометре S4 EXPLORER [11]. В 2005 г. аналогичная работа выполнена в связи с вводом в эксплуатацию рентгеновского спектрометра S4 PIONEER [12].

В настоящей работе представлена информация о методике количественного рентгенофлуоресцентного определения малых содержаний цезия, бария, лантана, церия и неодима в различных типах горных пород, разработанная с использованием спектрометра S8 TIGER фирмы Bruker AXS (Германия). Более подробно рассмотрены особенности выбора оптимальных условий анализа для цезия. Для Ba, La, Ce, Nd обсуждены изменения, внесённые в ранее разработанную методику рентгенофлуоресцентного определения, реализованную ранее для спектрометра S4 PIONEER.

## Экспериментальная часть

**Подготовка проб к анализу.** Анализируемый материал массой 1-2 г, гомогенный по гранулометрическому и химическому составу, с диаметром частиц меньше 0.075 мм прессовали в таблетки одинаковой плотности с помощью полуавтоматического гидравлического пресса HERZOG HTP-40. В качестве подложки использовали борную кислоту. Данный вид пробоподготовки выбран как наиболее экспрессный.

**Аппаратура и условия измерения.** Исследование и выбор оптимальных параметров возбуждения и регистрации для определения малых содержаний Cs, Ba, La, Ce и Nd выполняли с использованием рентгенофлуоресцентного кристалл-дифракционного спектрометра S8 TIGER, укомплектованного рентгеновской трубкой мощностью 4 кВт с Rh-анодом и Be-окном толщиной 75 микрон.

При выборе аналитической линии для измерения интенсивности излучения цезия детально рассмотрен рентгеновский спектр в диапазоне длин волн 0.245-0.315 нм. На рис. 1 представлен рентгеновский спектр в рассматриваемом диапазоне длин волн  $\lambda$ , полученный с использованием

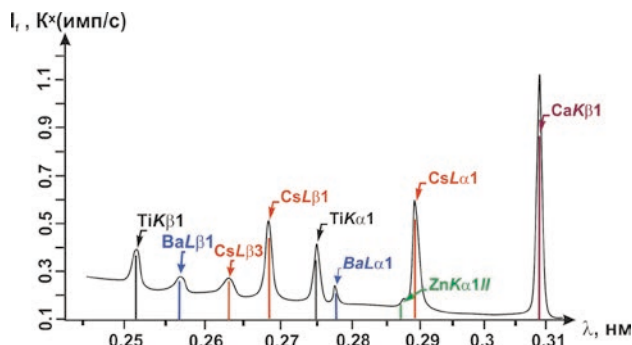


Рис. 1. Рентгеновский спектр в диапазоне длин волн  $\lambda = 0.245 - 0.315$  нм, полученный с использованием СО МА-Н (содержание в ppm: Ti – 100, Ba – 42, Cs – 640, Zn – 220, Ca – 5900).  $I_f$  – регистрируемая интенсивность рентгеновской флуоресценции

стандартного образца МА-N (содержание в ppm: Ti – 100, Ba – 42, Cs – 640, Zn – 220, Ca – 5900). На этом рисунке  $I_f$  – регистрируемая интенсивность рентгеновской флуоресценции. С коротковолновой стороны от линии  $CsL\beta_1$  (0.2683 нм) находится  $TiK\beta_1$ -линия (0.2514 нм), а с длинноволновой стороны в непосредственной близости –  $TiK\alpha_1$ -линия (0.2748 нм) [13]. Горные породы существенно различаются по содержанию  $TiO_2$ . Так, содержание  $TiO_2$  составляет (% мас.): для основных – 0.5-2.19, магматических – 0.11-0.57, различных осадочных пород – 0.04-2.9. В таких породах, как эклогиты, амфиболиты и гранитогнейсы, содержание  $TiO_2$  может достигать 7 % мас. [14, 15]. При высоком содержании Ba (в осадочных горных породах и рудах его концентрация может достигать 1-3 % мас.) необходимо учитывать вклад излучения линий  $BaL\alpha_1$  (0.2568 нм) и  $BaL\beta_1$  (0.2776 нм) в интенсивность  $L\beta_1$ -линии Cs (0.2683 нм).

С длинноволновой стороны от  $CsL\alpha_1$  (0.2892 нм) находится линия  $CaK\beta_1$  (0.3090 нм). Оксид кальция является породообразующим оксидом, его концентрация в зависимости от типа пород составляет от 0.01 % мас. в песчаниках до 50 % мас. в карбонатах. При регистрации излучения  $CsL\alpha_1$ -линии необходимо учитывать влияние наложения «хвостов»  $BaL\alpha_1$ -линии (0.2776 нм) и  $CaK\beta_1$ -линии (0.3090 нм). С коротковолновой стороны от аналитической линии  $CsL\alpha_1$  располагается  $ZnK\alpha_1$ -линия во 2-ом порядке отражения (0.2870 нм), рис. 2. При содержаниях цинка более 0.01 % мас. необходимо учитывать влияние наложения излучения этой линии на  $CsL\alpha_1$ -линию. В основном, содержания Zn в горных породах не превышают 0.02 % мас., но в некоторых гранитах и железомарганцевых конкрециях могут достигать нескольких десятых процента.

При разработке методики определения концентраций Ba, La, Ce и Nd с использованием спектрометров VRA-30, S4 EXPLORER и S4 PIONEER выбраны аналитические линии и фоновые позиции измерения интенсивностей каждого определяемого элемента, относительно свободные от наложений спектральных линий элементов, присутствующих в образце. Рассмотрена необходимость учёта при

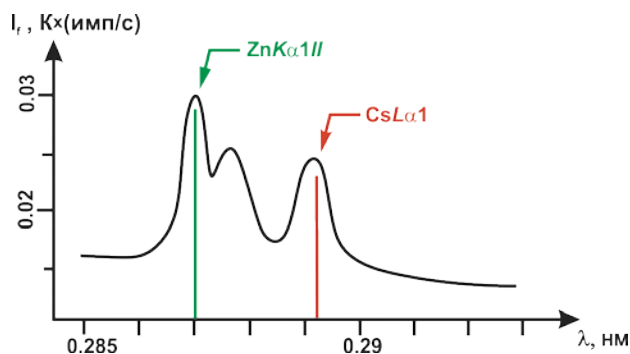


Рис. 2. Рентгеновский спектр в диапазоне длин волн  $\lambda = 0.285 - 0.293$  нм, полученный с использованием CO DVG (содержание в ppm: Cs – 40, Zn – 2000)

измерении интенсивности определяемых элементов вклада флуоресцентного излучения элементов, входящих в пробы. Получено, что при определении концентраций бария, лантана, церия, неодима необходимо учитывать вклады излучений:  $TiK\alpha_1$ -линии в интенсивность  $BaL\alpha_1$ -линии;  $TiK\alpha_1$ -,  $CeL\alpha_1$ - и  $BaL\alpha_1$ -линий в интенсивность  $LaL\alpha_1$ -линии;  $NdL\alpha_1$ -,  $LaL\beta_1$ - и  $BaL\beta_{2,15}$ -линий в интенсивность  $CeL\beta_1$ -линии и  $CeL\beta_1$ -,  $LaL\beta_1$ -,  $BaL\beta_{2,15}$ -линий в интенсивность  $NdL\alpha_1$ -линии.

При разработке методики определения содержаний Ba, La, Ce, Nd для спектрометра S8 TIGER скорректированы угловые позиции для измерения интенсивности аналитических линий и фона определяемых элементов. Дополнительно учтены при определении концентраций Ce вклады излучений  $PbL\alpha_1$ - (0.2350) и  $AsL\alpha_1$ - (0.2352 нм) линий в интенсивность  $CeL\beta_1$ -линии (0.2356 нм), поскольку в некоторых из предоставленных для РФА геологических образцах отмечены высокие содержания свинца и мышьяка.

Интенсивности излучения регистрируемых аналитических линий Cs, Ba, La, Ce, Nd в магматических и основных горных породах зачастую сопоставимы с интенсивностью фона  $I_{\phi}$ . Наличие фона искажает результаты измерений и препятствует правильному выделению и обнаружению аналитического сигнала [8, 16]. От величины рентгеновского фона и корректности его определения зависит правильность результатов определения содержаний рассматриваемых элементов. Для каждого определяемого элемента выбрана угловая позиция для измерения, свободная от наложения излучения спектральных линий других элементов, присутствующих в образце. Рассчитаны фоновые коэффициенты  $K_{\phi}$ , учитывающие отличие интенсивности фона между угловой позицией пика аналитической линии  $I_p$  и позицией для измерения фона  $I_{\phi}$ , по формуле:

$$I_p = K_{\phi} I_{\phi} \quad (1)$$

В табл. 1 представлены значения  $2\theta$  для угловых позиций пиков аналитических линий ( $2\theta_{\text{пика}}$ ) и фоновых позиций ( $2\theta_{\text{фона}}$ ), фоновые коэффициенты, используемые при количественной оценке содержаний Cs, Ba, La, Ce и Nd, а также  $T_n$  и  $T_{\phi}$  – время измерения интенсивностей каждой аналитической линии и фона соответственно.

При измерении интенсивности излучения аналитической линии Cs применяли кристалл-анализатор LiF с плоскостью отражения (200). Применение коллиматора с угловым раствором  $0.17^\circ$  позволяет обеспечить лучшее разделение между  $CsL\alpha_1$ - и близлежащей (с коротковолновой стороны)  $ZnK\alpha_1$ -линиями. Необходимо отметить, что при переходе от коллиматора с угловым раствором  $0.23^\circ$  к коллиматору с угловым раствором  $0.17^\circ$  интенсивность  $CsL\alpha_1$ -линии уменьшается в 2 раза, но при этом интенсивность фона снижается в 3 раза.

Проведено измерение интенсивностей линии и фона в районе угловой позиции  $CsL\alpha_1$ -линии

Таблица 1

Значения  $2\theta$  для пиков аналитических линий ( $2\theta_{\text{пика}}$ ) и фоновых позиций ( $2\theta_{\text{фона}}$ ), фоновые коэффициенты и время измерения интенсивностей аналитических линий и фона

Аналитическая линия	$\lambda_{\text{пика}}$ , нм	$2\theta_{\text{пика}}$ , °	$2\theta_{\text{фона}}$ , °	$K_{\text{ф}}$		$T_{\text{л}}$ , с	$T_{\text{ф}}$ , с
$\text{CsL}\beta_1$	0.2683	91.9	92.603	1		210	200
$\text{BaL}\alpha_1$	0.2776	87.172	87.903	0.95		60	40
$\text{LaL}\alpha_1$	0.2666	82.946	82.4	0.524	0.376	80	60
$\text{CeL}\beta_1$	0.2356	71.64	71.0	0.629	0.311	80	60
$\text{NdL}\alpha_1$	0.2370	72.156		0.404	0.549	80	60

и оценка контрастности спектра с использованием Al-фильтров различной толщины. Коэффициент контрастности  $K$  рассчитан по формуле:

$$K = I_{\text{л}} / I_{\text{ф}}, \quad (2)$$

где  $I_{\text{л}}$  – интенсивность аналитической линии. На рис. 3 представлена экспериментальная зависимость контрастности для  $\text{CsL}\alpha_1$ -линии, измеренная без фильтра и с использованием Al-фильтра толщиной 12.5 мкм. Применение фильтров большей толщины приводит не только к поглощению излучения мешающих компонентов фонового рентгеновского излучения, но и к существенному снижению интенсивности сигнала – аналитической линии цезия. Использование Al-фильтра толщиной 12.5 мкм в 1.5 раза повышает контрастность регистрируемого излучения по сравнению с измерениями без фильтра.

Проанализирована зависимость коэффициента вариации  $V$  регистрируемых интенсивностей  $\text{CsL}\alpha_1$ -линии от времени измерения (рис. 4). Значение коэффициента вариации рассчитано согласно выражению [17]

$$V = \sigma / I_{\text{ср}}, \quad (3)$$

где  $\sigma$  – выборочная дисперсия, рассчитанная по формуле

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (I_i - I_{\text{ср}})^2}{N}} \quad (4)$$

где  $I_N$  – интенсивность  $N$ -го измерения излучения  $\text{CsL}\alpha_1$ -линии,  $I_{\text{ср}}$  – средняя интенсивность излучения  $\text{CsL}\alpha_1$ -линии,  $N$  – число измерений. Время, выбранное нами для измерения аналитической линии Cs, составило 210 с. Относительная средняя ква-

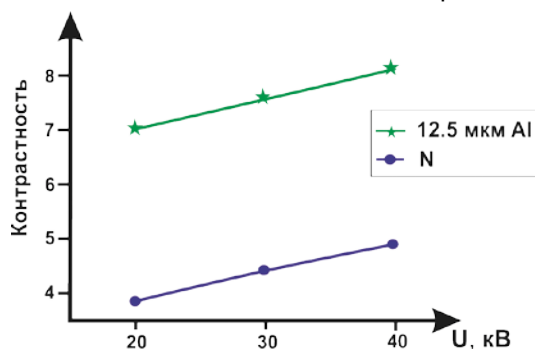


Рис. 3. Изменение контрастности  $\text{CsL}\alpha_1$ -линии в зависимости от напряжения  $U$  на рентгеновской трубке, с использованием Al-фильтра толщиной 12.5 мкм,  $N$  – без фильтра

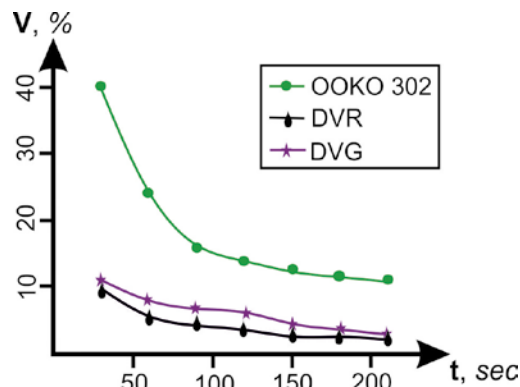


Рис. 4. Изменение коэффициента вариации  $V$  регистрируемой интенсивности  $\text{CsL}\alpha_1$ -линии от времени измерения для некоторых CO, содержания Cs указаны в ppm: OOKO-302 (4), DVR (70), DVG (40)

дратичная погрешность измерения  $\sigma$  интенсивности аналитической линии Cs при экспозиции 210 с составила 1.2 %. При дальнейшем увеличении времени измерения интенсивности аналитической линии Cs значение  $\sigma$  изменяется незначительно. Так как при рутинном анализе геологических образцов необходимо экспрессное определение химического состава большого количества проб, нами решено использовать экспозицию равную 210 с.

Проведено исследование с целью выбора условий измерения интенсивностей  $\text{BaL}\alpha_1$ -,  $\text{LaL}\alpha_1$ -,  $\text{CeL}\beta_1$ - и  $\text{NdL}\alpha_1$ -линий. Для улучшения селективности использовали коллиматор с угловым раствором  $0.17^\circ$ . В разработанной ранее методике применяли коллиматор с угловой расходимостью  $0.23^\circ$ . На рис. 5 представлены полученные спектры в диапазоне длин волн от 0.232 нм до 0.243 нм для коллимато-

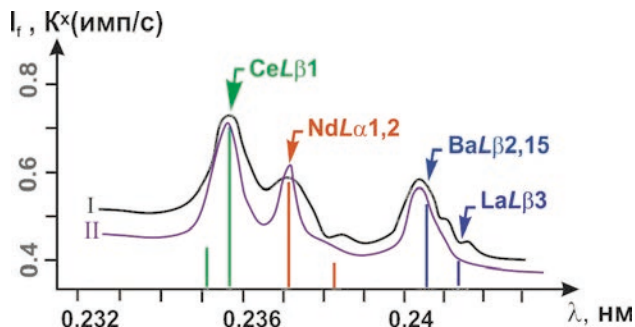


Рис. 5. Спектральное распределение излучения в диапазоне длин волн от 0.232 до 0.243 нм с использованием CO STM-1 (содержания в ppm: Ba – 639, La – 154, Ce – 256, Nd – 81). Спектры I и II, получены при использовании коллиматоров  $0.23^\circ$  и  $0.17^\circ$  соответственно



Таблица 2

Параметры и условия измерения интенсивностей Cs, Ba, La, Ce и Nd на S8 TIGER

Анали- тическая линия	$U$ , кВ	$I$ , мА	Кри- сталл	Колли- матор	Детек- тор
$CsL\beta_1$	40	50	LiF200	0.17	F
$BaL\alpha_1$	50	50		0.23	F
$LaL\alpha_1$				0.23	F
$CeL\beta_1$				0.17	S
$NdL\alpha_1$				0.17	S

Примечание: F – проточный пропорциональный счётчик, S – сцинтилляционный детектор.

ров с угловой расходимостью 0.17° и 0.23°. Из представленных графических данных видно, что применение коллиматора с угловой расходимостью 0.17° позволяет получить лучшее разделение аналитических линий церия и неодима и, как следствие, осуществить более точную оценку интенсивностей.

Выбранные параметры возбуждения и условия измерения аналитических линий определяемых компонентов в разработанной методике определения Cs, Ba, La, Ce и Nd с использованием спектрометра S8 TIGER приведены в табл. 2.

**Выбор градуировочных образцов.** Для разработки методики количественного определения содержаний Cs, Ba, La, Ce, Nd при расчёте градуировочных характеристик применяли базовое уравнение вида:

$$C_i = m_i \times I_i \times (1 + \sum \alpha_{ij} \times I_j) \quad (5)$$

где  $I_i$  и  $I_j$  – интенсивности аналитических линий за вычетом фона соответственно определяемого и

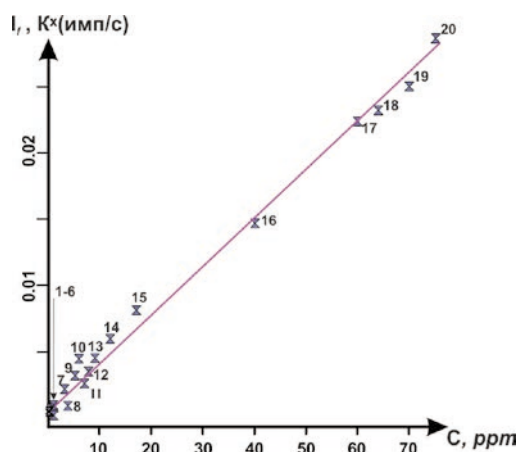


Рис. 6. Градуировочный график для определения Cs в диапазоне содержаний от 3.4 до 75 ppm. Обозначения на рисунке: 1 – BaCOOH, 2 – TiO<sub>2</sub>, 3 – AN-G, 4 – W-2, 5 – BCR-1, 6 – OPC-1, 7 – OOKO303, 8 – SGD-1a, 9 – SGR-1, 10 – GA, 11 – SSL-1, 12 – SCo-1, 13 – TB, 14 – SG-1a, 15 – OOKO201, 16 – DVG, 17 – DVD, 18 – DBC-1, 19 – DVR, 20 – OshBO. CO (содержание в % мас.): Ba(COOH)<sub>2</sub> (Ba – 60), TiO<sub>2</sub> (Ti – 60), OPC-1 (Ca – 44.3) использованы для учёта наложений интенсивностей BaL $\alpha_1$ -, TiK $\alpha_1$ -, CaK $\beta_1$ -линий на интенсивность аналитической линии CsL $\alpha_1$

Таблица 3

Линии, используемые для введения поправок на взаимные влияния элементов и наложение спектральных линий для Cs, Ba, La, Ce и Nd

Опре- деля- емый эле- мент	$\alpha_{ij}$ -коэффициенты	Учёт наложения линий
Cs	SiK $\alpha_1$ , CaK $\beta_1$ , TiK $\alpha_1$	BaL $\alpha_1$ , CaK $\beta_1$ , ZnK $\alpha_1$ II
Ba	SiK $\alpha_1$ , CaK $\beta_1$ , MnK $\alpha_1$	LaL $\alpha_1$ , TiK $\alpha_1$
La	SiK $\alpha_1$ , CaK $\beta_1$ , FeK $\alpha_1$	TiK $\alpha_1$ , CeL $\beta_1$ , BaL $\alpha_1$
Ce	SiK $\alpha_1$ , CaK $\beta_1$ , TiK $\beta_1$	NdL $\alpha_1$ , PbL $\alpha_1$ II, AsK $\alpha_1$ II, BaL $\alpha_1$
Nd	SiK $\alpha_1$ , CaK $\beta_1$ , TiK $\beta_1$ , FeK $\alpha_1$	CeL $\beta_1$ , BaL $\alpha_1$

$j$ -тых матричных элементов,  $m_i$  – параметр, указывающий тангенс угла наклона градуировочного графика, альфа-коэффициенты – эмпирические параметры для введения поправок на взаимные влияния элементов.

Для нахождения оптимальных параметров уравнений линейной регрессии применяли метод наименьших квадратов. В качестве параметра минимизации использовали относительное квадратичное отклонение. Альфа-коэффициенты предполагались фиксированными и рассчитывались с помощью регрессии по интенсивностям порообразующих элементов Si, Ca, Ti, Mn и Fe.

Коэффициенты для учёта наложения линий, близких по энергиям к энергии излучения линии определяемого элемента, рассчитывали с использованием выражения:

$$I_i' = I_i + \sum_{\text{overlap}} k_j I_j' \quad (6)$$

где  $I_j'$  – измеренная интенсивность мешающей линии,  $k_j$  – коэффициенты регрессии. Так как интенсивности отдельных линий в спектре для данного элемента имеют постоянное отношение друг с другом, использовали измеренную интенсивность характеристической линии свободной от наложений спектральных линий других элементов. При построении калибровочных зависимостей определяемых элементов применяли СО различных горных пород и руд из коллекции Аналитического центра [14, 15] и образцы, аттестованные в рамках Международной программы профессионального тестирования геоаналитических лабораторий (GeoPT) [18-22]. На рис. 6 представлен градуировочный график для Cs. Диапазон определяемых содержаний составил (ppm): Cs – 3.4-75, Ba – 10-6900, La – 5-220, Ce – 5-500, Nd – 5-300. В табл. 3 приведены линии порообразующих элементов, используемые для введения поправок на взаимные влияния элементов с помощью альфа-коэф-

Таблица 4

Пределы обнаружения Cs, Ba, La, Ce и Nd для рентгеновских спектрометров S4 EXPLORER и S8 TIGER, ppm

Спектрометр	Cs	Ba	La	Ce	Nd
S4 EXPLORER	-	12	5	7	9
S8 TIGER	3.4	4.3	2.7	5.8	4.7

фициентов, и линии, для которых учитывали вклад наложения в интенсивности аналитических линий Cs, Ba, La, Ce и Nd.

**Метрологические исследования.** Разработанная методика характеризуется пределом обнаружения, который рассчитывали по формуле [8, 17]:

$$C_{\min} = \frac{3\sqrt{I_{\phi}}}{\bar{I}} C \quad (7)$$

где  $\bar{I}$  – разность между средним значением интенсивности, измеренной на месте аналитической линии, и интенсивностью фона  $I_{\phi}$ ;  $C$  – концентрация определяемого элемента в используемом образце. Пределы обнаружения для выбранных условий измерения представлены в табл. 4. Для Ba, La, Ce и Nd в таблице приведены значения этого параметра для спектрометра S4 EXPLORER.

Оценка метрологических характеристик методики количественного определения содержаний Cs, Ba, La, Ce и Nd выполнены методом двухфакторного дисперсионного анализа с использованием СО различных горных и осадочных пород, которые не использовались при построении градуировочной зависимости определяемых элементов [17, 23]. При их расчёте некоторые близко

расположенные табличные диапазоны концентраций, после проверки их на однородность дисперсий, объединены в общий диапазон. На каждый табличный диапазон использовали не менее трёх СО.

В табл. 5 приведены рассчитанные средние квадратические отклонения относительной погрешности результатов определения содержаний Ba, La, Ce, Nd с использованием спектрометров S4 EXPLORER и S8 TIGER. Рассчитанные метрологические характеристики методики количественного определения содержаний Cs приведены в табл. 6. По результатам метрологических исследований систематические составляющие погрешности результатов анализа Cs, Ba, La, Ce, Nd с использованием спектрометра S8 TIGER, а также систематические составляющие погрешности результатов анализа, оцениваемые по критерию «ничтожной погрешности» и с помощью распределения Стюдента, оказались незначимыми. Точность определения содержаний Cs в разработанной и Ba, La, Ce, Nd в адаптированной методике с использованием спектрометра S8 TIGER соответствует требованиям, предъявляемым к методикам III категории точности.

**Внутрилабораторное сравнение результатов определения Cs.** Для оценки достоверности полученных результатов определения содержаний цезия с применением разработанной методики, проведено внутрилабораторное сравнение с результатами анализа методом ИСП-МС. Для сравнения использованы пробы горных пород различного состава, предоставленные геологами ИЗК (табл. 7, рис. 7). Согласно проведённому

Таблица 5

Относительная погрешность результатов определения Ba, La, Ce, Nd, %

Диапазон измерений, ppm	Ba		La		Ce		Nd	
	E	T	E	T	E	T	E	T
5-9.9	-		4.6	6.5	-			
10-19.9					10.8	9.7	16.3	8.9
20-49.9	14.7	13.6	14.8	9.9				7.5
50-99.9						6.4	6.5	-
100-199.9	-							
200-499.9								
500-999.9								
1000-1999.9								

Примечание: спектрометр S4 Explorer (E), S8 Tiger (T), «-» – нет данных.

Таблица 6

Метрологические характеристики методики при определении Cs

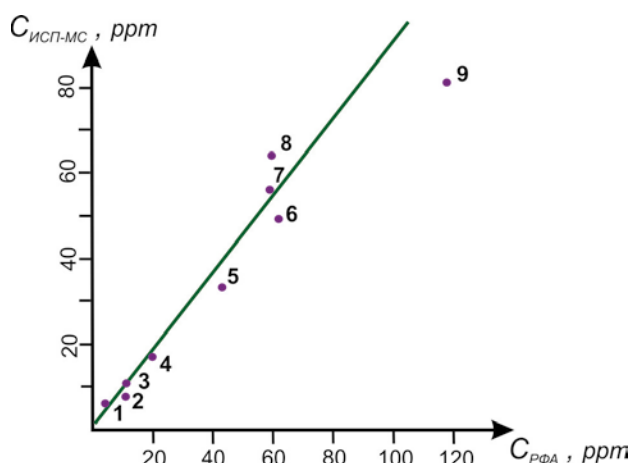
Диапазон концентраций, ppm	$\tilde{\sigma}_{\Sigma,r}$ , %	$d_{r,ecs}$	$d_{r,t}$	$t_{ecs}$	$t_t$	$z_{ecs}$
5 - 19.9	14.5	9.3	9.9	4.1	2.0	1.7
20 - 99.9	12.8	1.2		0.4	2.1	1.9

Примечание:  $\tilde{\sigma}_{\Sigma,r}$  – суммарное среднее квадратическое отклонение относительной погрешности;  $d_{r,ecs}$  – систематическая составляющая относительной погрешности определения;  $d_{r,t}$  – допустимое среднее квадратическое отклонение относительной погрешности;  $t_{ecs}$  – рассчитанный критерий Стюдента;  $t_t$  – табличный критерий Стюдента;  $z_{ecs}$  – запас точности результатов определения.

Таблица 7

Внутрилабораторное сравнение результатов РФА и ИСП-МС для цезия

№	Проба	$C_{\text{ИСП-МС}}, \text{ppm}$	$\pm\Delta_{\text{ИСП-МС}}$	$C_{\text{РФА}}, \text{ppm}$	$\pm\Delta_{\text{РФА}}$
1	BC618/2	5.9	0.6	4.6	1.3
2	180/12	7.9	0.8	11.3	3.2
3	1157	10.8	1.1	11.3	3.2
4	SE1832/1	17	1.7	20.3	5.2
5	8-12-17/1	33.2	3.3	43.4	11.1
6	97/11	49	4.8	62	15.8
7	53/11	56	5.5	59	15
8	98/11	64	6.3	59.7	15.2
9	208/11	81	7.9	118	30.1
Коэффициент корреляции				0.973	

Примечание:  $\pm\Delta$  – погрешность измерения.Рис. 7. Внутрилабораторное сравнение результатов РФА и ИСП-МС для Cs.  $C_{\text{ИСП-МС}}$  – концентрации Cs, полученные для предоставленных проб методом ИСП-МС.  $C_{\text{РФА}}$  – концентрация Cs, полученная при использовании разработанной методики РФА (нумерация проб указана в табл. 7)

сравнению, коэффициент корреляции близок к 1. Это подтверждает согласованность полученных результатов анализа методами РФА и ИСП-МС.

**Сравнение результатов определения Ba, La, Ce, Nd с принятыми значениями содержаний в образцах Программы GeoPT.** В рамках данной работы проведено сравнение результатов, полученных с использованием методики количествен-

ного определения Ba, La, Ce, Nd с принятыми значениями содержаний в образцах семи раундов Программы GeoPT (табл. 8) [22, 24-29]. Отметим, что в этот период (2007-2013 гг.) определение Cs нами не выполнялось. Выбранные образцы представляют различные горные породы (базальт, андезит, сиенит, гранит, глина, нефелин, сланец). Рассчитанные значения характеристик погрешностей измерения содержаний Ba, La, Ce, Nd в образцах указывают на соответствие принятых содержаний данных элементов в Программе GeoPT. Погрешность измерения  $\Delta$  вычислена согласно требованиям ОСТ 41-08-205-04.

## Заключение

Разработана методика количественного определения малых содержаний цезия, бария, лантана, церия и неодима в различных типах горных пород с использованием рентгенофлуоресцентного спектрометра S8 TIGER фирмы Bruker AXS (Германия). Выбраны оптимальные параметры возбуждения и условия регистрации излучения исследуемых элементов. Проведённые метрологические исследования показали, что точность определения содержаний цезия по разработанной методике соответствует требованиям, предъявляемым к методикам III категории точности. Предел обнару-

Таблица 8

Сопоставление результатов РФА с данными GeoPT

№ GeoPT	Тип породы	Ba			La			Ce			Nd		
		$X_a$	$X_{\text{РФА}}$	$\pm\Delta$	$X_a$	$X_{\text{РФА}}$	$\pm\Delta$	$X_a$	$X_{\text{РФА}}$	$\pm\Delta$	$X_a$	$X_{\text{РФА}}$	$\pm\Delta$
21	гранит	344.08	353.3	45	29.22	34.3	5.1	63.06	62	11.8	26.18	24	3.5
25	базальт	550.4	546	70	40.9	50.8	10	91.3	85.8	16.3	51.4	49.7	7.3
27	андезит	673	710	90	25.4	29.5	4.1	53	52.8	10	26.3	24.2	3.6
28	сланец	788	751.9	96	52.5	61.2	11.9	108.2	96.5	18.3	49.2	50.2	2.4
29	нефелин	741	781.5	99	62.6	59	11.45	124.3	139	15	60.5	58.1	2.6
30	сиенит	684.1	695	89	145.3	137	26.6	252.4	251	27.1	68.8	71.8	3.5
33	глина	476.1	451	58	64.4	71	13.8	119.9	138	18.2	51.69	54.2	2.6

Примечание:  $\pm\Delta$  – погрешность измерения;  $X_a$  – принятые значения в рамках программы GeoPT;  $X_{\text{РФА}}$  – результаты РФА.



жения Cs, Ba, La, Ce и Nd составил соответственно, ppm: 3.4, 4.3, 2.7, 5.8, 4.7.

Представленные методики успешно применяются в Аналитическом центре ИЗК СО РАН для рутинного анализа геологических образцов различного состава.

## Благодарности

Основные научные результаты получены с использованием материально-технической базы Центра коллективного пользования ИЗК СО РАН «Геодинамика и геохронология», г. Иркутск.

## Acknowledgements

Basic scientific results were obtained using the technical base of the center for the collective use IEC SB RAS "Geodynamics and geochronology", Irkutsk

## ЛИТЕРАТУРА

1. Leoni L., Saitta M. Matrix effect corrections by Ag K $\alpha$  Compton scattered radiation in the analysis of rock samples for trace elements // X-Ray Spectrom. 1977. V. 6, № 4. P. 181-186.
2. Some experience in using the MECA-10-44 (XR-500) x-ray fluorescence analyser for solving geological problems / E.M. Margolin [et al.] // X-Ray Spectrom. 1985. V. 14, № 2. P. 56-61.
3. Rose W.I., Bornhorst T.J., Sivonen S.J. Rapid, high-quality major and trace element analysis of powdered rock by X-ray fluorescence spectrometry // X-Ray Spectrom. 1986. V. 15, № 1. P. 55-60.
4. Multi-Element Trace Analysis of Rocks and Soils by EDXRF Using Polarized Radiation / J. Heckel [et al.] // X-Ray Spectrom. 1991. V. 20, № 6. P. 287-292.
5. Рентгенофлуоресцентное определение Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Sn, Ba, La, Ce в горных породах на энергодисперсионном спектрометре с поляризатором / А.Г. Ревенко [и др.] // Аналитика и контроль. 2002. Т. 6, № 4. С. 400-407.
6. Synchrotron X-Ray Fluorescence Analysis of Heavy Trace Elements in Light Silicate Minerals / M.O. Figueiredo [et al.] // X-Ray Spectrom. 1993. V. 22, № 4. P. 248-251.
7. Ревенко А.Г. Рентгенофлуоресцентное определение содержаний следовых элементов в образцах горных пород // Тез. докл. II Всес. сов. по РСА. Иркутск, 1989. С. 190.
8. Ревенко А.Г. Рентгеноспектральный флуоресцентный анализ природных материалов. Новосибирск: Наука, 1994. 264 с.
9. Ревенко А.Г., Петрова Г.П., Тьков А.В., Ясныгина Т.А. Рентгенофлуоресцентное определение содержаний микроэлементов в карбонатных горных породах // Применение рентгеновских лучей в науке и технике. Докл. научн. конф., посвященной 100-летию открытия рентгеновских лучей и 150-летию со дня рождения В.К. Рентгена. Иркутск: ИГУ, 1995. С. 58-68.
10. Петрова Г.П., Ревенко А.Г. Разработка методики рентгенофлуоресцентного определения содержаний Ti, V, Ba, La, Ce и Nd в рудных пироксенитах // Тез. докл. 3-ей Всерос. и VI-ой Сиб. конф. по РСА. Иркутск, 1998. С. 83.
11. Ревенко А.Г., Будаев Д.А., Худоногова Е.В. Рентгенофлуоресцентное определение содержаний рассеянных и некоторых основных элементов в алюмосиликатных горных породах с использованием спектрометра S4 EXPLORER // Proc. Intern. Conf. "International School on Contemporary Physics - ISCP-III". Ulaanbaatar: University Press, 2005. P. 238-246.
12. Ревенко А.Г., Худоногова Е.В. Рентгенофлуоресцентное определение содержаний неосновных и следовых элементов в различных типах горных пород, почв и отложений с использованием спектрометра S4 Pioneer // Укр. Хим. Журн. 2005. Т.71, № 9-10. С. 39-45.
13. Блохин М.А., Швейцер И.Г. Рентгеноспектральный справочник. М.: Наука, 1982. 376 с.
14. Арнаутов Н.Н. Стандартные образцы химического состава природных минеральных веществ: Метод. Рекомендации. Новосибирск: Наука. Сиб. отд. 1987. 204 с.
15. Govindaraju K. Compilation of working values and sample description for 383 geostandards // Geostand. Newslett. Spec. Iss. 1994. V. 18. P. 1-158.
16. Лосев Н.Ф. Количественный рентгеноспектральный флуоресцентный метод анализа. М.: Наука, 1969. 336 с.
17. Смагунова А.Н., Карпукова О.М. Методы математической статистики в аналитической химии: учебное пособие. Ростов-на-Дону: Феникс, 2012. 346 с.
18. Potts P.J., Thompson M., Webb P.C., Watson J.S. (2001) An international proficiency test for analytical geochemistry laboratories – report on round 9 (Penrhyn slate, OU-6), GeoPT9.
19. Webb P.C., Thompson M., Chenery S.R.N., Webb P.C., Batjargal B. (2004) An international proficiency test for analytical geochemistry laboratories – report on round 14 (alkaline granite, OShBO), GeoPT14.
20. Webb P.C., Thompson M., Potts P.J., Batjargal B. (2006) An international proficiency test for analytical geochemistry laboratories – report on round 19 (Gabbro, MGR-N), GeoPT19.
21. Webb P.C., Thompson M., Potts P.J., Loubser M. (2010) An international proficiency test for analytical geochemistry laboratories – report on round 26 (Ordinary Portland Cement, OPC-1), GeoPT26.
22. Webb P.C., Thompson M., Potts P.J., Prusisz B., Young K. (2013) An international proficiency test for analytical geochemistry laboratories – report on round 33 (Ball Clay, DBC-1), GeoPT33.
23. ОСТ 41-08-205-04. Стандарт отрасли. Управление качеством аналитических работ. Методики количественного химического анализа. Разработка, аттестация, утверждение. М., 2004. 105 с.
24. Webb P.C., Thompson M., Potts P.J., Batjargal B. (2007) An international proficiency test for analytical geochemistry laboratories – report on round 21 (granite, MGT-1), GeoPT21.
25. Webb P.C., Thompson M., Potts P.J., Enzweiler J. (2009) An international proficiency test for analytical geochemistry laboratories – report on round 25 (basalt, HTB-1), GeoPT25.
26. Webb P.C., Thompson M., Potts P.J., Batjargal B. (2010) An international proficiency test for analytical geochemistry laboratories – report on round 27 (andesite, MGL-AND), GeoPT27.
27. Webb P.C., Thompson M., Potts P.J., Wilson S.A. (2011) An international proficiency test for analytical geochemistry laboratories – report on round 28 (shale, SBC-1), GeoPT28.
28. Webb P.C., Thompson M., Potts P.J., Wilson S.A. (2011) An international proficiency test for analytical geochemistry laboratories – report on round 29 (nephelinite, NKT-1), GeoPT29.
29. Webb P.C., Thompson M., Potts P.J., Long D., Batjargal B. (2012) An international proficiency test for analytical geochemistry laboratories – report on round 30 (syenite, CG-2) and 30A (limestone, ML-2), GeoPT30.

## REFERENCES

1. Leoni L., Saitta M. Matrix effect corrections by Ag K $\alpha$  Compton scattered radiation in the analysis of rock sam-

- ples for trace elements. *X-Ray Spectrom.*, 1977, vol. 6, no. 4, pp. 181-186.
2. Margolin E.M., Pronin Yu.I., Choporov D.Ya., Shil'nikov A.M., Komyak N.I., Goganov D.A., Serebryakov A.S., Fed'kov E.A. Some experience in using the MECA-10-44 (XR-500) x-ray fluorescence analyser for solving geological problems. *X-Ray Spectrom.*, 1985, vol. 14, no. 2, pp. 56-61. doi: 10.1002/xrs.1300140205.
  3. Rose W.I., Bornhorst T.J., Sivonen S.J. Rapid, high-quality major and trace element analysis of powdered rock by X-ray fluorescence spectrometry. *X-Ray Spectrom.*, 1986, vol. 15, no. 1, pp. 55-60.
  4. Heckel J., Brumme M., Weinert A., Irmer K. Multi-Element Trace Analysis of Rocks and Soils by EDXRF Using Polarized Radiation. *X-Ray Spectrom.*, 1991, vol. 20, no. 6, pp. 287-292.
  5. Revenko A.G., Revenko V.A., Khudonogova E.V., Zhalsaraev B.Zh. [X-ray fluorescence determination of Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Sn, Ba, La, and Ce in the rocks using the energy dispersive spectrometer with a polarizer]. *Analitika i kontrol'* [Analytical and control], 2002, vol. 6, no. 4, pp. 400-407 (in Russian).
  6. Figueiredo M.O., Basto M.J., Abbas K., Chevallier P., Melo Z., Ramos M.T. Synchrotron X-Ray Fluorescence Analysis of Heavy Trace Elements in Light Silicate Minerals. *X-Ray Spectrom.*, 1993, vol. 22, no. 4, pp. 248-251.
  7. Revenko A.G. [X-ray fluorescence determination of trace element contents in rock samples]. *Tezisy dokladov II Vsesoiuznogo soveshchaniia po RSA* [Abstracts of reports II All-Union conf. on XRF]. Irkutsk, 1989, p. 190 (in Russian).
  8. Revenko A.G. *Rentgenospektralnyi fluorestsentnyi analiz prirodnikh materialov* [X-ray Spectral Fluorescence Analysis of Natural Materials]. Novosibirsk, Nauka, 1994. 264 p. (in Russian).
  9. Revenko A.G., Petrova G.P., T'kov A.V., Iasnygina T.A. [X-ray fluorescence determination trace element contents in carbonate rocks]. *Primenenie rentgenovskikh luchei v nauke i tekhnike. Doklady nauchnoi konferentsii, posviashchennoi 100-letiiu otkrytiia rentgenovskikh luchei i 150 letiiu so dnia rozhdeniia V.K. Rentgena*. [Reports Use of X-rays in the science and engineering. Proc. scientific conf. dedicated to the 100th anniversary of the discovery of X-rays and the 150th anniversary of the birth of W.C. Rontgen]. Irkutsk: ISU, 1995, pp. 58-68 (in Russian).
  10. Petrova G.P., Revenko A.G. [Development of technique for the X-ray determination of Ti, V, Ba, La, Ce, and Nd contents in ore pyroxenites]. [Abstracts of reports 3 All-Russian and VI Siberian Conf. on XRF]. Irkutsk, 1998, p. 83 (in Russian).
  11. Revenko A.G., Budaev D.A., Khudonogova E.V. [The XRF determination of minor and some major elements in aluminosilicate rocks by S4 EXPLORER spectrometer]. *Trudy mezhdunarodnoi konferentsii «Mezhdunarodnaia shkola po sovremennoi fizike»* [Proc. Intern. Conf. "International School on Contemporary Physics - ISCP-III"]. Ulaanbaatar: University Press. 2005. pp. 238-246 (in Russian).
  12. Revenko A.G., Khudonogova E.V. [The XRF determination of minor and trace elements contents in rocks of various compositions, soils and sediments by S4 PIONEER spectrometer]. *Ukrainskii khimicheskii zhurnal* [Ukrainian Chemistry Journal], 2005. vol. 71. no. 9-10, pp. 39-45 (in Russian).
  13. Blokhin M.A., Shveytser I.G. *Rentgenospektralnyi spravochnik* [X-ray handbook]. Moskva, Nauka, 1982. 376 p. (in Russian).
  14. Arnautov N.N. *Standartnye obraztsy khimicheskogo sostava prirodnikh mineral'nykh veshchestv: Metod. Rekomendatsii* [Standard samples of chemical composition of natural minerals: Method. Recommendations]. Novosibirsk, Nauka, 1987. 204 p. (in Russian).
  15. Govindaraju K. Compilation of working values and sample description for 383 geostandards. *Geostand. Newslett., Spec. Issue*, 1994, vol.18, pp. 1-158.
  16. Лосев Н.Ф. *Rentgenospektralnyi fluorestsentnyi metod analiza* [Quantitative X-ray spectral fluorescence method of analysis]. Moskva, Nauka, 1969. 336 p. (in Russian).
  17. Smagunova A.N., Karpukova O.M. *Metody matematicheskoi statistiki v analiticheskoi khimii: uchebnoe posobie*. [Methods of mathematical statistics in analytical chemistry: a textbook]. Rostov-na-Donu, Feniks, 2012. 346 p. (in Russian).
  18. Potts P.J., Thompson M., Webb P.C., Watson J.S. *An international proficiency test for analytical geochemistry laboratories – report on round 9 (Penrhyn slate, OU-6), GeoPT9*. 2001.
  19. Webb P.C., Thompson M., Chenery S.R.N., Webb P.C., Batjargal B. *An international proficiency test for analytical geochemistry laboratories – report on round 14 (Alkaline granite, OShBO), GeoPT14*. 2004.
  20. Webb P.C., Thompson M., Potts P.J., Batjargal B. *An international proficiency test for analytical geochemistry laboratories – report on round 19 (Gabbro, MGR-N), GeoPT19*. 2006.
  21. Webb P.C., Thompson M., Potts P.J., Loubser M. *An international proficiency test for analytical geochemistry laboratories – report on round 26 (Ordinary Portland Cement, OPC-1), GeoPT26*. 2010.
  22. Webb P.C., Thompson M., Potts P.J., Prusisz B., Young K. *An international proficiency test for analytical geochemistry laboratories – report on round 33 (Ball Clay, DBC-1), GeoPT33*. 2013.
  23. OST 41-08-205-04. *Standart otrasli. Upravlenie kachestvom analiticheskikh rabot. Metodiki kolichestvennogo khimicheskogo analiza. Razrabotka, attestatsiia, utverzhdenie*. [State Standard 41-08-205-04. The industry standard. Quality control of analytical work. Methods of quantitative chemical analysis. Development, validation, approval]. Moskva, 2004. 105 p. (in Russian).
  24. Webb P.C., Thompson M., Potts P.J., Batjargal B. *An international proficiency test for analytical geochemistry laboratories – report on round 21 (granite, MGT-1), GeoPT21*. 2007.
  25. Webb P.C., Thompson M., Potts P.J., Enzweiler J. *An international proficiency test for analytical geochemistry laboratories – report on round 25 (basalt, HTB-1), GeoPT25*. 2009.
  26. Webb P.C., Thompson M., Potts P.J., Batjargal B. *An international proficiency test for analytical geochemistry laboratories – report on round 27 (andesite, MGL-AND), GeoPT27*. 2010.
  27. Webb P.C., Thompson M., Potts P.J., Wilson S.A. *An international proficiency test for analytical geochemistry laboratories – report on round 28 (shale, SBC-1), GeoPT28*. 2011.
  28. Webb P.C., Thompson M., Potts P.J., Wilson S.A. *An international proficiency test for analytical geochemistry laboratories – report on round 29 (nephelinite, NKT-1), GeoPT29*. 2011.
  29. Webb P.C., Thompson M., Potts P.J., Long D., Batjargal B. *An international proficiency test for analytical geochemistry laboratories – report on round 30 (syenite, CG-2) and 30A (limestone, ML-2), GeoPT30*. 2012.